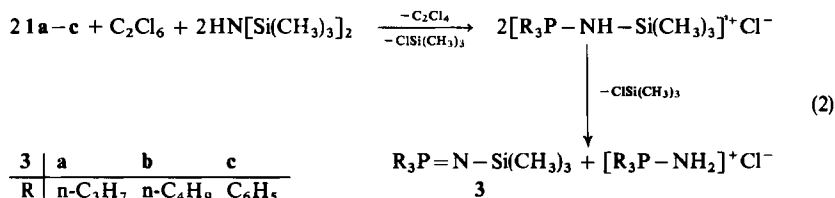




mittel im Ölpumpenvakuum leicht abgetrennt werden. Außerdem fällt das Dichlorphosphoran analysenrein an, wodurch es ohne weitere Aufarbeitung für anschließende Reaktionen eingesetzt werden kann. Das Tetrachlorethylen stört bei vielen Umsetzungen nicht, so daß sich zahlreiche Reaktionen als Eintopfreaktionen durchführen lassen. Als Beispiele seien die glatte Synthese von Aminophosphonium-chloriden<sup>9)</sup> aus Phosphinen, C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> und Aminen sowie die Synthese der (Trimethylsilylimino)phosphorane **3a–c** nach Gl. (2) erwähnt. Sie verläuft analog zur Darstellung von **3** aus Dibromtriorganylphosphoran und Hexamethyldisilazan<sup>10)</sup>.



## Experimenteller Teil

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren: 60 MHz, Varian A 56/60, TMS interner Standard. – <sup>31</sup>P-NMR-Spektren: 24 MHz, Jeol C 60/HL, externer Standard 85proz. Phosphorsäure. – Schmelzpunkte: Zuge-schmolzene Glaskapillaren, Gerät der Fa. Büchi, Flawil/Schweiz, unkorrigiert.

Die Phosphine **1g**, **h**<sup>15)</sup>, **1i**, **l**, **q**<sup>16)</sup>, **1j**, **k**<sup>17)</sup>, **1m**<sup>18)</sup>, **1n**, **o**<sup>19)</sup> und **1p**<sup>20)</sup> wurden nach Literaturangaben hergestellt; die übrigen Chemikalien waren Handelsware.

Alle Versuche wurden aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit der Substanzen in i. Vak. ausgeheizt und mit getrocknetem Spezialargon belüfteten Apparaturen durchgeführt.

**Dichlorphosphorane 2a–q:** Im Argonstrom werden 23.6 g (0.1 mol) Hexachlorethan zu 0.1 mol **1a–q** in 150 ml absol. Acetonitril gegeben. Unter Rühren wird 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen werden Lösungsmittel und Tetrachlorethylen abdestilliert und der farblose Rückstand aus Acetonitril/Petrolether (40–60°C) (1:1) umkristallisiert (Tab.).

(Trimethylsilylimino)phosphorane **3a–c:** Zu 0.1 mol **1a–c** in 200 ml Acetonitril werden 23.6 g (0.1 mol) Hexachlorethan im Argongegenstrom gegeben. Danach fügt man 17.2 g (0.11 mol) Hexamethyldisilazan tropfenweise so zu, daß die Reaktionsmischung zum Sieden kommt. Nach 6 h Rühren unter Rückfluß werden Lösungsmittel und Tetrachlorethylen i. Vak. abgezogen. Durch Extrahieren mit Petrolether (40–60°C) trennt man **3a–c** vom ebenfalls entstandenen Aminophosphonium-chlorid ab und reinigt das Rohprodukt durch Destillation

**Tripropyl(trimethylsilylimino)phosphoran (3a):** Sdp. 82°C/0.1 Torr (Lit.<sup>21)</sup> 119°C/1 Torr, Ausb. 86%.

<sup>9)</sup> Diplomarbeit H. Schöler, Univ. Bonn 1974.

<sup>10)</sup> H. G. Mardensteig, L. Meinel und H. Nöth, Z. Anorg. Allg. Chem. **368**, 254 (1967).

<sup>11)</sup> J. Goubeau und R. Baumgärtner, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **64**, 598 (1960).

<sup>12)</sup> S. F. Spangenberg und H. H. Sisler, Inorg. Chem. **8**, 1006 (1969).

<sup>13)</sup> A. W. Sleight und R. Ward, Inorg. Chem. **3**, 292 (1964).

<sup>14)</sup> H. Nöth und H. J. Vetter, Chem. Ber. **98**, 1981 (1965).

<sup>15)</sup> A. Michaelis und A. Link, Liebigs Ann. Chem. **207**, 193 (1881).

<sup>16)</sup> S. O. Grim, W. McFarlane und E. F. Davidoff, J. Org. Chem. **32**, 781 (1967).

<sup>17)</sup> W. Kuchen und H. Buchwald, Chem. Ber. **92**, 227 (1959).

<sup>18)</sup> K. Issleib und H. Völker, Chem. Ber. **94**, 392 (1961).

<sup>19)</sup> A. Michaelis, Liebigs Ann. Chem. **181**, 265 (1876).

<sup>20)</sup> W. C. Davies, P. L. Pearse und A. W. Jones, J. Chem. Soc. **1929**, 1262.

<sup>21)</sup> L. Birkofer und S. M. Kim, Chem. Ber. **97**, 2100 (1964).

*Tributyl(trimethylsilylimino)phosphoran (3b)*: Sdp. 98 °C/0.1 Torr (Lit.<sup>21</sup>) 149 °C/11 Torr, Ausb. 92%.

*Triphenyl(trimethylsilylimino)phosphoran (3c)*: Schmp. 75 – 76 °C (Lit.<sup>22</sup>) 76 – 77 °C, Ausb. 92%.

Tab.: Präparative, analytische und spektroskopische Daten der dargestellten Dichlorphosphorane 2

	-phosphoran	Schmp. (°C) Gef. Lit.	Summen- formel (Mol.-Masse)	% Cl <sup>-</sup> Ber. Gef.	Ausb. (%)	<sup>31</sup> P-NMR δ (ppm) (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )
2a	Dichlortrimethyl-	275 – 277 (267 – 268 <sup>11)</sup> )	C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>2</sub> P (147.0)	48.29 47.76	89.0	*)
b	Dichlortriethyl-	250 – 252 (238 – 243 <sup>7)</sup> )	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>2</sub> P (189.0)	37.56 37.15	87.0	–110.1
c	Dichlortripropyl-	147 – 148 (141 – 148 <sup>12)</sup> )	C <sub>9</sub> H <sub>21</sub> Cl <sub>2</sub> P (231.0)	30.73 30.21	89.5	–101.0
d	Tributyldichlor-	132 – 135 (134 – 137 <sup>13)</sup> )	C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> Cl <sub>2</sub> P (273.0)	26.00 25.42	86.5	–105.8
e	Dichlortriphenyl-	207 – 210 (– <sup>3)</sup> )	C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>2</sub> P (262.0)	21.32 20.90	92.0	–61.5
f	Dichlor- tris(dimethylamino)-	240 – 245 (258 – 271 <sup>14)</sup> )	C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> P (308.0)	30.34 29.64	92.5	–52.8
g	Dichlor(methyl)- diphenyl-	115 – 116	C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>2</sub> P (271.0)	26.19 26.00	83.0	–55.5
h	Dichlor(ethyl)- diphenyl-	165 – 167 (– <sup>3)</sup> )	C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>2</sub> P (285.0)	24.91 24.50	84.5	–74.3
i	Dichlordiphenyl- propyl-	189 – 191	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>2</sub> P (299.0)	23.74 23.41	81.5	–72.4
j	Dichlor(isopropyl)- diphenyl-	176 – 178	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>2</sub> P (299.0)	23.74 23.22	78.0	–86.7
k	Butyldichlor- diphenyl-	191 – 192	C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>2</sub> P (313.0)	22.68 22.45	83.0	–72.0
l	<i>tert</i> -Butyldichlor- diphenyl-	162 – 164	C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>2</sub> P (313.0)	22.68 22.28	84.0	–82.5
m	Dichlor(cyclohexyl)- diphenyl-	175 – 176	C <sub>18</sub> H <sub>21</sub> Cl <sub>2</sub> P (339.0)	20.94 20.46	78.0	–78.0
n	Dichlordimethyl- phenyl-	195 – 196	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> P (209.0)	33.95 33.57	87.0	–53.3
o	Dichlor-diethyl- phenyl-	92 – 95 (– <sup>3)</sup> )	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>2</sub> P (237.0)	29.95 28.99	85.0	–91.3
p	Dichlor(phenyl)- dipropyl-	112 – 115	C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>2</sub> P (265.0)	26.79 26.07	80.5	–88.9
q	Dibutyldichlor- phenyl-	118 – 120	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>2</sub> P (293.0)	24.23 23.81	84.5	–89.2

\*) Aufgrund der geringen Löslichkeit keine <sup>31</sup>P-NMR-Daten.

<sup>22</sup>) R. Appel, G. Köhnlein und R. Schöllhorn, Chem. Ber. 98, 1355 (1965).